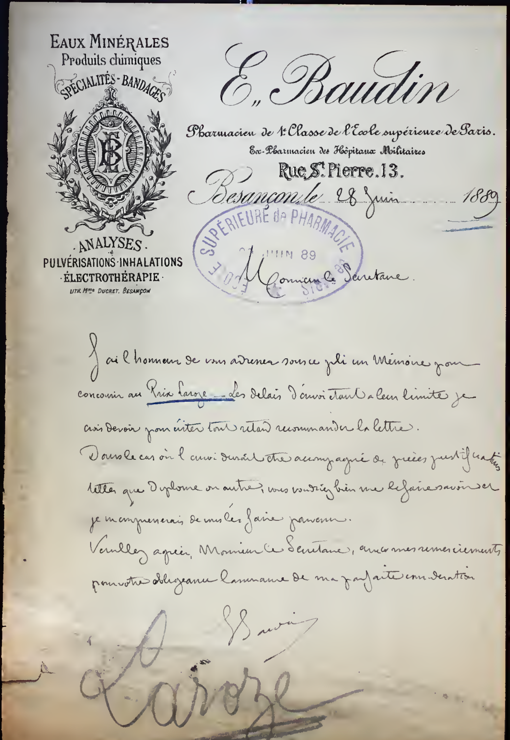

EAUX MINÉRALES
Produits chimiques
SPÉCIALITÉS - BANDAGES

· ANALYSES ·
PULVÉRISATIONS · INHALATIONS
· ÉLECTROTHÉRAPIE ·
LITH. Mme DUCRET. BESANÇON

E. Baudin

Pharmacien de 1re Classe de l'École supérieure de Paris.
Ex-Pharmacien des Hôpitaux Militaires
Rue St Pierre. 13.

Besançon, le 28 Juin 1889

ÉCOLE SUPÉRIEURE de PHARMACIE
JUIN 89

Monsieur le Secrétaire.

J'ai l'honneur de vous adresser sous ce pli un Mémoire pour concourir au Prix Laroze. Les délais d'envoi étant à leur limite je crois devoir pour éviter tout retard recommander la lettre.

Dans le cas où l'envoi devrait être accompagné de pièces justificatives telles que Diplôme ou autres, vous voudriez bien me le faire savoir et je m'empresserais de vous les faire parvenir.

Veuillez agréer, Monsieur le Secrétaire, avec mes remerciements pour votre obligeance l'assurance de ma parfaite considération

E. Baudin

Laroze

Prix Laroze 1889 (1)

1

Observations sur l'Hydrotimétrie

Mémoire présenté pour le Prix Laroze 1889
par le soussigné Emile Baudin
Pharmacien de 1re Classe de l'École de Paris
(du 27 Décembre 1877)

Laroze

Observations sur l'Hydrotimétrie.

La simplicité de la méthode hydrotimétrique, sa rapidité, le matériel insignifiant et facilement transportable qu'elle utilise et enfin sa consécration en quelque sorte officielle par son emploi obligatoire dans les analyses d'Eaux destinées à l'alimentation publique en ont fait un des procédés les plus employés de l'Analyse Volumétrique.

Des deux séries de résultats qu'elle fournit, la première (titre hydrotimétrique proprement dit) est admise sans aucune objection par tous les auteurs classiques que j'ai pu consulter:

Lefort Chimie Hydrologique 1873
Reichardt Guide pour l'analyse de l'Eau 1876
Bolley et Kopp. Essais et Recherches Chimiques appliqués aux Arts et à l'Industrie 1877
Chevallier et Baudrimont: Dictionnaire des Altérations et Falsifications 1878
Grandeau Analyse des Matières Agricoles 1883
Formulaire des Hopitaux Militaires 1884
Frémy et Terreil Guide du Chimiste 1885
Girard Documents du Laboratoire Municipal 1885
Agenda du Chimiste 1886.
Comité d'Hygiène Publique: Instruction relative aux conditions d'analyse des Eaux 1885

Seul Armand Gautier dans le Dictionnaire de Chimie de Wurtz 1876 fait des réserves: «le «Dosage Hydrotimétrique de l'Eau est certainement commode et rapide pour juger les eaux «bonnes pour certains usages du ménage ou de l'industrie, mais il ne présente aucune sérieuse «garantie, surtout si l'eau est très riche en sels Magnésiens.» Encore faut-il remarquer que l'essai tel qu'il le décrit n'est plus le même que celui décrit dans la méthode de Boutron et Boudet.

C'est la détermination du titre Hydrotimétrique que vise principalement la présente note.

La seconde série qui a pour objet la détermination des principaux Éléments constituants de l'Eau est admise elle aussi par presque tous les auteurs cités ci dessus, sauf: bien entendu Gautier — Grandeau qui n'admet que la détermination du titre de l'Eau Pure et de l'Eau Bouillie, sans formuler d'ailleurs de critique détaillée et Girard qui d'après Wanklyn et Chapman conteste pour la Magnésie la valeur en titre hydrotimétrique fixée par Boutron et Boudet.

I Titre Hydrotimétrique.

Cette détermination, en apparence très simple est en réalité soumise à des causes d'erreur multiples dont une partie au moins n'a probablement pas échappé aux auteurs de la méthode mais qu'ils n'ont peut-être pas spécifiée assez minutieusement pour qu'elle donne des résultats toujours comparables entre les mains d'expérimentateurs différents et non prévenus de l'importance des moindres détails de manipulation.

A. Définition de la Mousse Persistante.

Le point de départ de la méthode est la formation d'une Mousse Persistante, immédiatement dans l'Eau Distillée Pure — après précipitation des Sels terreux dans une Eau Potable; les auteurs définissent ainsi leur Mousse Persistante: « après agitation cette mousse doit former à la surface de l'eau une « couche régulière de plus de ½ centimètre d'épaisseur et se maintenir au moins 10 minutes sans « s'affaisser. » Cette définition prise au pied de la lettre peut donner lieu à des erreurs considérables dans certains cas comme le prouve l'essai suivant: on prend

Solution de Chlorure de Calcium titrant 24°
Solution de Sulfate de Magnésie titrant 24° } à ā parties égales

le mélange doit évidemment titrer 24° — or, dès le degré 14 ou 15 il se produit par l'agitation une mousse de ½ centimètre d'épaisseur, persistant 10 minutes et on pourrait être tenté d'arrêter à ce point l'opération; mais cette mousse disparaît plus ou moins rapidement par l'agitation circulaire du flacon, et si on continue l'addition de Liqueur Savonneuse on voit qu'il faut en réalité arriver jusqu'au degré 24 pour que la mousse ne s'affaisse plus par l'agitation circulaire du flacon et surtout pour que l'addition d'un nouveau degré de liqueur produise par agitation une mousse abondante, de 3 à 4 centimètres indiquant qu'on a bien réellement dépassé la précipitation complète des Sels terreux; cette mousse présente en outre un aspect particulier tout à fait spécial: au moment où prend fin l'agitation la mousse qui tend à se séparer est tellement fine qu'il est difficile tout d'abord de distinguer la limite où la mousse commence et où finit le liquide sous jacent.

J'ai obtenu les mêmes résultats en remplaçant le Sulfate de Magnésie par le Chlorure, ainsi

20 cc de Solution de Chlorure de Calcium titrant 30°

20 cc de Solution de Chlorure de Magnésium titrant 20°

m'ont donné la première mousse à 17° et la mousse vraiment persistante à 25°.

Le moment de formation de cette mousse pseudo-persistante que l'on pourrait appeler Mousse Apparente, varie d'ailleurs pour une même Liqueur Savonneuse avec la proportion relative des Sels Calciques et Magnésiens la rapidité de son apparition ayant dans mes expériences augmenté avec la richesse relative en Sels Magnésiens.

Il me paraît donc nécessaire de définir plus minutieusement l'expression de Mousse Persistante et de ne

la considérer comme telle qu'autant qu'elle résiste à l'agitation circulaire et que l'addition de 1° (g.. déduit à la lecture) de Liqueur Savonneuse produit après agitation la mousse abondante ci dessus décrite.

B. Obtention de la Mousse Persistante

À propos de l'agitation destinée à amener la formation de la mousse je ferai remarquer que la manière dont sont effectuées les secousses imprimées au flacon et leur nombre ne sont pas sans exercer une certaine influence, ainsi une Eau de Source additionnée de Liqueur Savonneuse dans les conditions décrites plus loin ~~suivi donnée~~ en la dire en bloc, m'a donné :

avec 23° de Liqueur Savonneuse	après 30 séries de 20 secousses			Pas de Mousse Persistante
24°	"	"	5 à 6 " "	Mousse Persistante
25°	"	"	3 à 4 " "	"
26°	"	"	1 à 2 " "	"
26°5	"	"	1 " "	"

Il en résulte que le titrage de la Liqueur Savonneuse et l'Essai de l'Eau doivent être effectués par le même opérateur, en agitant le flacon de la même manière et en adoptant un nombre fixe de secousses pour chaque agitation (20 par exemple)

C. Préparation de la Liqueur Savonneuse.

Boutron et Boudet établissent de la manière suivante la formule de cette Liqueur :

Savon Blanc de Marseille	100
Alcool à 90°	1600
Eau Distillée à 0° hydrotimétrique	1000

Robinet substitue le Savon Médicinal Râpé et Sec au Savon de Marseille.

Cette substitution n'avait dans l'esprit de son auteur qu'un avantage, donner une liqueur devant titrer immédiatement les 22°. En fait elle en a un autre actuellement, car de fournir une Liqueur qui donne des résultats exacts aussi bien avec la Magnésie qu'avec l'Azotate de Baryte ou le Chlorure de Calcium, tandis qu'on n'en peut pas dire autant de toutes celles préparées avec un Savon Blanc quelconque; en effet j'ai entre les mains une Liqueur préparée avec un Savon Blanc du commerce qui titrée à l'azotate de Baryte donne des résultats exacts avec des solutions à titre connu de Chlorure de Calcium mais absolument faux avec la Magnésie soit seule soit associée au Chlorure de Calcium alors que la Liqueur préparée avec le Savon Médicinal me donnait des résultats exacts avec les mêmes solutions comme le fait ressortir le tableau ci dessous :

	Savon Médicinal	Savon Blanc
Chlorure de Calcium	30°	30°
Sulfate de Magnésie	25°	32°
Chlorure de Calcium et Sulfate de Magnésie à p. e.	28°	20°

Cette anomalie est d'autant plus extraordinaire que l'écart portant sur la Magnésie se trouve en sens inverse suivant que l'on opère sur la Magnésie seule ou sur la Magnésie associée à la Chaux ? — malheureusement je l'ai rencontrée trop tard et le temps ~~matériel~~ m'a manqué pour rechercher à quelle circonstance particulière elle était due, mais quelle qu'en soit la cause le fait en lui même suffit pour rendre nécessaire dans la préparation de la liqueur Savonneuse l'emploi du Savon Médicinal, ou à son défaut la vérification de la liqueur préparée au Savon Blanc avec une solution à titre connu d'un Sel de Magnésie le Sulfate par exemple.

D. Titrage de la Liqueur Savonneuse.

Boutron et Boudet dans leur Notice sur l'Hydrotimétrie, édition de 1882 décrivent ainsi cet essai : « La « liqueur titrée doit être titrée de manière que les 23 divisions de la burette comprises entre le trait « circulaire marqué au dessus du 0 et le chiffre 22, c'est à dire 22 degrés effectifs soient rigoureusement « nécessaires pour produire une mousse persistante avec 40 c.c. de la Solution de Chlorure de Calcium au « 1/4000, dissolution que nous appelons normale. » — on peut d'ailleurs remplacer cette dernière par une solution à 0 gr. 59 d'Azotate de Baryte, plus facile à manier que le Chlorure de Calcium — « en conséquence, lorsque « la Liqueur Savonneuse a été préparée dans les proportions que nous venons d'indiquer, on détermine par « expérience le nombre de degrés que 40 cc. de Dissolution normale de Chlorure de Calcium en exigent pour produire « une mousse persistante ; si le nombre de degrés observé est 22 la Liqueur Savonneuse est parfaite, mais « s'il est inférieur à 22 on étend cette Liqueur d'une nouvelle quantité d'Eau en calculant qu'il faut environ « 1/23 de son poids pour en diminuer la force de 1° ; on fait ensuite un nouvel essai et on ne s'arrête qu'autant « qu'on a obtenu le titre voulu »

Rien dans cette description n'indique de quelle façon la Liqueur Savonneuse doit être ajoutée à la Solution Normale : par très petites quantités en agitant après chaque addition ou en versant d'emblée une quantité voisine de 22°, 20 par exemple, agitant et continuant goutte à goutte ? ces deux méthodes donnent pourtant des résultats notablement différents : ainsi une Liqueur Savonneuse préparée suivant les indications de Robinet et titrée d'une part en la versant dans la Solution Normale par petite quantité et agitant avant chaque nouvelle addition, d'autre part en en versant 20°, agitant puis continuant goutte à goutte donne deux Liqueurs qui essayées sur une même Eau de Source m'ont donné respectivement 18° et 16° et cette différence aurait été encore augmentée si j'avais cherché à obtenir d'emblée la mousse persistante par une addition en bloc de la quantité nécessaire de Liqueur Savonneuse.

Sur ce point donc il y a lieu de spécifier que le titrage devra être effectué en versant la Liqueur Savonneuse dans la Solution Normale (de Chlorure de Calcium ou d'Azotate de Baryte) par petites quantités 4 ou 5° au plus même au début, en agitant chaque fois de la manière adoptée avant une nouvelle addition de Liqueur.

E. Essai de l'Eau Potable.

La Liqueur Savonneuse étant préparée et titrée avec les précautions déjà indiquées l'Essai d'une Eau Potable devra être effectué exactement comme le titrage de la liqueur avec la Solution Normale faute de quoi on s'exposera à des écarts assez considérables comme il ressort du tableau ci dessous établi en opérant sur une Eau de Source :

Liqueur Savonneuse ajoutée par degrés et ½ degrés	— titre —	18°
" " " 5+5+5+	" "	18°
" " " 6+6+6+	" "	18°5
" " " 7+7 +	" "	19°
" " " 8+8 +	" "	19°
" " " 9+9 +	" "	19°5
" " " 10+8 +	" "	20°
" " " 11+7 +	" "	20°
" " " 12+6 +	" "	20°
" " " 13+5 +	" "	20°
" " " 14+4 +	" "	20°5
" " " 15+3 +	" "	20°5
" " " 16+2 +	" "	20°5
" " " 17+1 +	" "	20°5
" " " 18 +	" "	21°
" " " 3+3+12 +	" "	20°
" " " 3+15 +	" "	20°5
" " " En Bloc(1)	"	25°

(1) Par la mention en Bloc je veux dire en ajoutant d'un coup une quantité croissante de Liqueur Savonneuse et agitant jusqu'à ce qu'il se forme d'emblée une mousse persistante.

La Liqueur Savonneuse devra donc toujours être versée par petites quantités à la fois (moins de 5°) même au début de l'opération ; la fiole étant agitée à chaque nouvelle addition et on ne devra jamais employer la méthode, souvent suivie en volumétrie qui consiste à déterminer le titre approximatif par un premier essai rapide et recommencer ensuite l'essai en ajoutant d'un coup une quantité de liqueur titrante voisine du chiffre nécessaire et terminant par addition ménagée. On ne peut dire que cette éventualité n'est qu'une vue de mon esprit et que cette manière de faire ne sera jamais employée par aucun opérateur pour s'en convaincre il suffira de se reporter à la copie textuelle donnée ci dessous d'une expli[illegible] que du procédé à propos de la Magnésie citée par Girard dans ses Documents.

Je rappelle en outre que si l'on a affaire à une Eau notablement Magnésienne il y a lieu de se tenir en garde contre ce que j'ai appelé plus haut la mousse apparente et de verser toujours la liqueur savonneuse jusqu'à excès bien net. dont on tient compte à la lecture

---

II Dosages

A. Des Elements constituants d'une Eau.

En ce qui concerne le Dosage des divers Eléments de l'Eau je ne puis que me ranger à l'avis d'Armand Gautier et de Grandeau — Le Dosage est forcément faussé par la Magnésie pour peu qu'elle soit en quantité un peu notable : il suffit pour s'en convaincre de titrer une Solution en poids connu d'un Sel de Magnésie, Chlorure ou Sulfate, de l'additionner comme il est indiqué d'oxalate d'ammoniaque au 1/60 dans la proportion de 2 cc par 50 cc de Solution et de prendre de nouveau le titre qui théoriquement devrait être le même ou pour parler plus exactement un peu plus faible ; en réalité il se trouvera être un peu moins du double du titre primitif — le point de formation de la Mousse Persistante vraie est d'ailleurs beaucoup plus difficile à saisir dans ce cas qu'en l'absence du Sel Ammoniacal, mais celui de formation de la mousse apparente elle même est déjà notablement plus élevé que le titre primitif.

B. Des Sels Terreux Isolés.

Boutron et Boudet émettent dans leur mémoire l'assertion que leur méthode peut servir pour doser les Sels terreux — J'ai trouvé en effet des résultats très sensiblement exacts en opérant sur des solutions à poids connu des Sels de Baryte, Chaux, Magnésie, <u>sous réserve des précautions indiquées ci dessus</u>

Quant à l'assertion rapportée par Girard que « la ~~proportion~~ précipitation complète d'une certaine « quantité de Magnésie exige une fois et demie autant de savon que la précipitation d'une quantité « équivalente de chaux. » l'exemple qu'il cite à l'appui est entaché d'une double cause d'erreur, « dont l'une est précisément signalée dans la présente Note, je copie en effet textuellement, « Documents 1885 page 40 « si par exemple on a une Eau renfermant 0.040 de Carbonate de « Magnésie par litre, cette quantité correspondant à 0.0493 de Carbonate de chaux, il faudrait « employer 4 cc 72 de Liqueur de Savon pour précipiter toute la Magnésie ; or en <u>ajoutant 4 Centimètres « cubes et agitant</u> on a de la mousse mais en laissant reposer, cette mousse disparait facilement « et l'on constate que pour obtenir la mousse persistante il faut employer environ 6 cc 08 chiffre « voisin de 1 fois ½ 4 cc 72. » En laissant de coté les erreurs manifestes des chiffres ainsi cités qui sont évidemment des erreurs de transcription j'ai dit qu'il y avait une double cause d'erreur : la première prévue par Boutron et Boudet est l'emploi d'une solution trop riche ; les auteurs admettant en effet que les résultats de leur méthode ne sont exacts qu'autant qu'on ne dépasse pas 25 à 30 degrés, or

Dans cette expérience ce chiffre se trouve doublé; quant à la deuxième, c'est celle que j'ai signalé ci dessus, addition en bloc d'une quantité considérable de Liqueur Savonneuse.... peut être même à la rigueur pourrait on en faire intervenir une troisième: emploi pour préparer la Liqueur Savonneuse d'un Savon Blanc analogue à celui dont j'ai parlé ci dessus...

Conclusions.

I La méthode hydrotimétrique appliquée à la Détermination du titre hydrotimétrique d'une Eau est exacte en prenant les précautions suivantes insuffisamment précisées par ses auteurs:

1° La Préparation de la Liqueur Savonneuse sera faite avec du Savon Médicinal, ou bien si on emploie le Savon Blanc on s'assurera par un second titrage avec une Solution Magnésienne que le titre en Magnésie est exact.

2° Le titrage avec la Dissolution Normale (Chlorure de Calcium ou Azotate de Baryte) sera effectué en versant la Liqueur Savonneuse par petites portions, même au début, 4 à 5° au maximum et en agitant chaque fois le flacon d'une manière uniforme et le même nombre de fois à chaque agitation

3° L'Essai de l'Eau sera exécuté exactement comme le titrage de la Liqueur Savonneuse et par le même opérateur.

4° On ne considérera la Mousse comme Persistante qu'autant qu'elle ne s'affaissera pas par l'agitation circulaire du flacon et surtout que l'addition d'un nouveau degré de Liqueur Savonneuse produira une mousse abondante, de 3 à 4 centimètres de hauteur et très fine avec l'aspect de laquelle on est très vite familiarisé, addition dont on tiendra compte.

II Elle est fortement entachée d'erreur pour le Dosage des Eléments constituants de l'Eau du moment que celle ci renferme une proportion sensible de Magnésie

III Appliquée au Dosage des Sels Terreux isolés elle est suffisamment exacte dans la plupart des cas et alors sa rapidité compense son exactitude moindre que celle des méthodes ordinaires, plus exactes dans des mains exercées mais infiniment plus longues.

Besançon 28 Juin 1889

J Sauvin

Pharmacien de 1re Classe

(Paris 27 Decembre 77)

PRÉSENTE :

MERCREDI 6

NOVEMBRE

2013

SALON DE L'OFFICINE

Faculté de Pharmacie - Hall d'Honneur

de 9h à 18h

5ème ANNEE OFF
PRESENCE OBLIGATOIRE

AVENANT SUR LES AVK

VENTE EN LIGNE

OFFICINE 2.0